

有機絶縁材料の化学構造を光電子顕微鏡で分析可能にする
良導電薄膜の製膜条件の確立
**Establishment of Vapor Deposition Condition of Thin Film with Good
Conductivity to Enable to Investigate Chemical Structure of Organic
Insulating Material by PEEM**

田路 智也^a, 小林 敦^a, 丸山 研^a, 豊田 由衣^a, 木村 礼子^a, 富永 哲雄^a, 泉 謙一^a,
江島 丈雄^b, 大河内 拓雄^c

Tomoya Taji^a, Atsushi Kobayashi^a, Ken Maruyama^a, Yui Toyoda^a, Reiko Kimura^a, Tetsuo Tominaga^a,
Kenichi Izumi^a, Takeo Ejima^b, Takuo Okouchi^c

^aJSR 株式会社, ^b東北大学, ^c(公財)高輝度光科学研究センター

^aJSR Corporation, ^bTohoku University, ^cJASRI

光電子顕微鏡 (PEEM: Photoelectron Emission Microscopy) は、任意の領域における特定元素の化学状態分析や空間的に高分解能な分析が可能であることから、膜面内の元素・構造分布、及び異種接合界面の分析に有用な分析手法である。しかしながら、有機絶縁膜においては、電気伝導率が低いことによる帯電の発生に加えて、X線照射による試料ダメージという問題がある。本研究では、電気伝導率の高い金属 Pt、及び Cu を保護膜とすることにより、試料の帯電とダメージを抑制できないか検証を行った。結果、有機絶縁材料に Pt を製膜することにより、OK 吸収端の XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) において、試料ダメージのないスペクトルを得ることに成功した。

キーワード： PEEM、XAFS、有機絶縁材料、試料ダメージ

背景と研究目的：

自動車タイヤをはじめ、各種工業ゴム製品等のエラストマー材料、液晶ディスプレイや有機 EL 用材料、次世代向け半導体材料、診断試薬材料に用いられる高分子材料の開発は工業製品に必須である。これら高分子材料では多くの場合、膜状態で使用するため、膜面内の元素・構造分布、及び異種接合界面を理解することは、材料開発の効率、及びスピードの加速につながると期待される。具体的には、ポリマーブレンドにおける海島構造のような膜面内の元素・構造分布、ライン/スペース、及びホールといった様々なパターン間の接合界面の分析である。任意の領域における化学状態分析が可能であることや空間的に高分解能な分析が可能であることの 2 つを満たしている SPring-8 BL17SU にある PEEM を用いれば、上記のような構造が分析可能になると期待できる。

これまでの報告例では X 線照射量に伴い有機膜の構造が変化していくことから [1]、有機膜試料測定においては試料ダメージの軽減を図る必要がある。また、有機膜の多くは絶縁体であるため、光電子測定においては光電子放出に伴う帯電を抑制する必要もある。本研究ではこの 2 点を満たす方法として導電性薄膜を保護膜とすることを発想した。

具体的には、有機絶縁膜上に電気伝導率の高い金属薄膜を数 nm 以下で製膜することにより、試料ダメージを抑制しつつ PEEM 測定による有機絶縁膜の微細構造分析が可能かどうか検討することとした。

実験：

実験は、SPring-8 BL17SU にある Focus 社の汎用 PEEM 装置を用いて行った。試料は、ヒドロキシシスチレン (HS) とメタクリル酸 tert-ブチルモノマー (tBMA) を 5:5 のモル比率で共重合したポリマーとトリフェニルスルホニウムパーフルオロ-1-ブタンスルホナート (TPSN) を 5:1 の重量比率で混合した組成物を SiO₂ 付きシリコン基板上にスピコート塗布をした。更に、光照射によりポリマーを変質させて、変質部を現像液により溶解させることにより、ライン幅 130 nm のパターン基板 (1:1 のラインアンドスペース) を作製し、評価する有機絶縁膜とした。この有機絶縁膜

上に Pt、及び Cu の金属を 0.5 ~ 1.0 nm の厚みで製膜し、PEEM 測定を行った。

測定はまず 130 nm のラインアンドスペースが Hg ランプ及び放射光により再現するようアライメント調整を行った。次にポリマーの主な構成元素である O K 吸収端付近の 525 - 550 eV でアライメント調整し、XAFS 測定を行った。X 線による試料ダメージは、照射位置を変えずに同じ測定を計 4 回行い、そのスペクトル形状の変化により評価した。測定時の視野径は、10 μm であった。

結果および考察：

有機絶縁膜上に (a) 金属無し、(b) Pt (0.5 nm)、及び(c) Pt (1.0 nm)を製膜した試料の O K 吸収端の XAFS スペクトルを図 1 に示す。530.8 eV の構造は tBMA にある C=O 結合の π^* 軌道、535.0 eV の肩構造は HS にある C-OH 結合 (ベンゼン環と直結した OH) の π^* 軌道、535.5-540 eV 付近の構造は下地にある Si-O 結合の σ^* 軌道及び有機絶縁膜の σ^* 軌道と解釈している。有機絶縁膜の主構造として、tBMA にある C=O 結合と HS にある C-OH 結合の 2 つの構造がみられるが、試料ダメージの大きい前者を用いて考察を行う。

(d)-(f)に 529.0 - 532.5eV における(a)-(c)の拡大図を示す。金属無しの有機絶縁膜においては、1st scan から 4th scan へと X 線照射時間が長くなるに伴い、ピーク強度が減少した。一方で、図 1 (e) の Pt (0.5 nm)を製膜した試料においては、X 線照射時間を長くしても、ピーク強度の変化はみられていない。図 1 (f)の Pt (1.0 nm)を製膜した試料においては、金属膜の厚みにより XAFS シグナルが確認できていないため、試料ダメージの評価はできなかった。また、Cu (0.5 nm)、及び Cu (1.0 nm)を製膜した試料においても同様の検討を行ったが、tBMA にある C=O 結合と Cu の酸化物由来の構造が重複してしまい、試料ダメージの評価ができなかった。以上から、Pt (0.5 nm)を製膜した試料が PEEM による XAFS 測定が可能かつ XAFS スペクトルの経時変化のない試料であった。

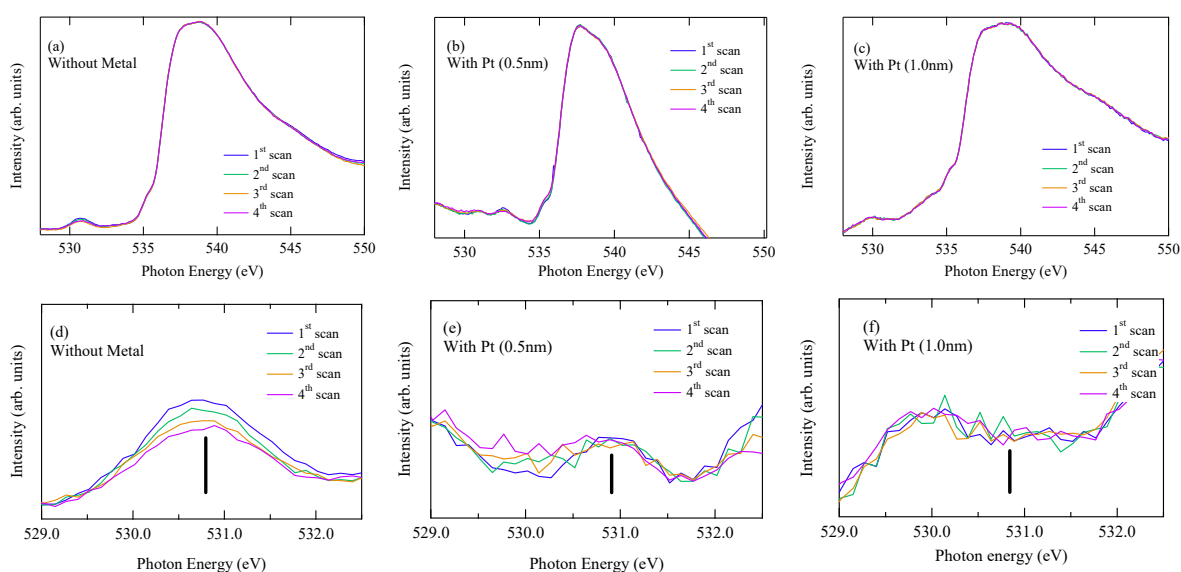


図 1. (a) 金属無し、(b) Pt (0.5 nm)、(c) Pt (0.5 nm)製膜した O K 吸収端の XAFS スペクトル、(d) 金属無し、(e) Pt (0.5 nm)、(f) Pt (0.5 nm)製膜した XAFS スペクトルの拡大図

今後の課題：

今回の実験で、有機絶縁膜の試料ダメージを抑制するために、金属薄膜を保護膜として用いることが有効であることを確認し、更に、その製膜条件を見出すことができた。今後は有機絶縁膜の構成成分である C K 吸収端 XAFS についても試料ダメージを抑制するための適切な製膜条件を探索していく。

参考文献：

[1] T. Coffey *et al.*, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **122**, 65 (2002).